

**WEST****Help      Logout      Interrupt****Main Menu    Search Form    Posting Counts    Show S Numbers    Edit S Numbers    Preferences****Search Results -**

Terms	Documents
l1 and (l3 or l4)	36

Database:

- US Patents Full-Text Database
- US Pre-Grant Publication Full-Text Database
- JPO Abstracts Database
- EPO Abstracts Database
- Derwent World Patents Index**
- IBM Technical Disclosure Bulletins

l1 and (l3 or l4)

Refine Search:

Clear

**Search History****Today's Date: 10/31/2001**

<u>DB Name</u>	<u>Query</u>	<u>Hit Count</u>	<u>Set Name</u>
DWPI	l1 and (l3 or l4)	36	<u>L5</u>
DWPI	stearate or behenate	14002	<u>L4</u>
DWPI	stearic or behenic	11813	<u>L3</u>
DWPI	golf\$	19492	<u>L2</u>
DWPI	golf\$	19492	<u>L1</u>

**WEST** Generate Collection

L2: Entry 1 of 21

File: DWPI

Apr 30, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2001-432463

DERWENT-WEEK: 200148

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic composition useful in making golf ball components, comprises an aliphatic, mono-functional organic acid and an acidic copolymer

INVENTOR: CHEN, J C; STATZ, R J

PRIORITY-DATA: 2000US-0558894 (April 27, 2000), 1999US-0422142 (October 21, 1999)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
AU 200080291 A	April 30, 2001		000	C08L023/08
WO 200129129 A1	April 26, 2001	E	027	C08L023/08

INT-CL (IPC): A63B 37/00; C08K 5/098; C08L 23/08

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200129129A

## BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A composition comprising a thermoplastic polymer contains:

(a) ethylene, 3-8C alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer and ionomer and

(b) at least one aliphatic, mono-functional organic acid(s) having less than 36 carbon atoms or its salt.

DETAILED DESCRIPTION - A thermoplastic polymer composition comprises (a) E/X/Y copolymer, and (b) at least one aliphatic, mono-functional organic acid having less than 36 carbon atoms or its salt.

E = ethylene;

X = 3-8C alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxylic acid; and

Y = softening comonomer or ionomer of E/X/Y copolymer.

The amount of X and Y is 0 - 30 wt.% each. Greater than 90% of all the acid of (a) and (b) is neutralized. The thermoplastic composition when formed into a sphere of 1.5 - 1.54 inches in diameter, has a coefficient of restitution (COR) of at least 0.785 (preferably 0.8, especially 0.81) measured by firing the sphere at an initial velocity of 125 feet/second against a steel plate positioned 3 feet from the point where initial velocity is determined and dividing the velocity of rebound from the plate by the initial velocity and an Atti compression of not more than 100.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(A) preparation of a highly-neutralized, melt-processable ionomer involving:

(a) melt-blending the ethylene alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer or melt-processable ionomer with the organic acid or its salt, and

(b) concurrently adding a cation source to neutralize more than 90% of all the

acid moieties of the acid copolymer or ionomer and the organic acid or its salt; and

(B) a cover of a golf ball, a core of a two-piece golf ball, a center of a three-piece golf ball, the core or mantle of a multi-layered golf ball and a one-piece golf ball comprising the composition.

USE - In golf ball components such as cover, core, center or mantle of two-piece, three-piece, one-piece and multi-layered golf ball (claimed); in making other molded products such as thermoplastic shoe soles for cleated foot wear and resilient foams for sporting goods.

ADVANTAGE - The composition is melt-processable, highly neutralized and having properties of elongation and toughness. The composition has Atti compression of not more than 100 and a coefficient of restitution (COR) of at least 0.785.

**WEST**

Generate Collection

L2: Entry 3 of 21

File: DWPI

Aug 22, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2000-364871

DERWENT-WEEK: 20C149

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic elastomer composition for making golf balls comprises thermoplastic elastomer, salt of organic acid, ionomer, and optionally filler

INVENTOR: CHEN, J C; HAGMAN, J F ; STATZ, R J

PRIORITY-DATA: 1998US-0105193 (October 22, 1998), 1998US-0105065 (October 21, 1998), 1998US-0105232 (October 21, 1998), 1998US-0105181 (October 22, 1998)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 1124898 A1	August 22, 2001	E	000	C08L023/08
WO 200023519 A1	April 27, 2000	E	041	C08L023/08

INT-CL (IPC): A63B 37/00; C08K 5/09; C08L 23/08; C08L 67/02; C08L 101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200023519A

## BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A composition comprises (wt.%) : thermoplastic elastomer (1-35), salt of organic acid (5-40), filler (0-60), and ionomer (balance). The thermoplastic elastomer is copolyetheramide, copolyetherester, elastomeric polyolefin, block polystyrene polydiene copolymer, or polyurethane.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) a process for making a thermoplastic elastomer composition comprising melt-blending an ethylene alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer or a melt-processable ionomer, and concurrently or subsequently adding cation source to neutralize more than 90% of all the acid groups; and for (b) one-, two-, or three-piece, or multi-layered golf balls having a core and a cover with mantle(s) made from the above composition.

USE - The composition is used for making one-, two-, or three-piece or multi-layered golf balls. It is also useful as foamed material in footwear and other sport balls such as softballs.

ADVANTAGE - The invention is not too expensive, has high resilience, and is durable with low enough hardness or compression.

**WEST** **Generate Collection**

L5: Entry 21 of 36

File: DWPI

Oct 24, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-306717

DERWENT-WEEK: 198549

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sodium- and magnesium-neutralised ionomer - with low temp. durability, used to cover golf ball core

PRIORITY-DATA: 1984JP-0069619 (April 6, 1984)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60212406 A	October 24, 1985		006	
JP 89012767 B	March 2, 1989		000	

INT-CL (IPC): C08F 8/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP60212406A

## BASIC-ABSTRACT:

New ionomer (I) is made by neutralising 2-45% of the unneutralised carboxyl gp. of a sodium-neutralised ionomer resin (II) with magnesium ion. The magnesium ion may be derived from Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mg or their mixt.

Prepn. of (I) comprises mixing, at 100-260 deg.C, (II) and a Mg-contg. cpd. (III). (III) is used in enough amt. to neutralise 2-45% of the unneutralised carboxyl gp. of (II). (III) may be Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mg or their mixt. The process may comprise mixing part of (II) and (III) to form a master batch, and then mixing this with the residual of (II). The Mg salt (IV) of a volatile organic acid may be used in 0.01-0.5 wt.% in combination with (III). (IV) may be Mg stearate or Mg formate.

USE/ADVANTAGE - (I) is highly suitable as a material for sports goods, e.g. a cover for the core of golf balls. (I) has excellent low temp. durability.

*NOT ANVY*

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-212406

⑬ Int. Cl. 4  
C 08 F 8/44

識別記号 廷内整理番号  
7167-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月24日

審査請求 有 発明の数 2 (全 6 頁)

⑮ 発明の名称 アイオノマー樹脂およびその製法

⑯ 特 願 昭59-69619  
⑰ 出 願 昭59(1984)4月6日

⑱ 発明者 松木 丈人 神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 住友ゴム工業株式会社内

⑲ 出願人 住友ゴム工業株式会社 神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

⑳ 代理人 弁理士 青山 蔦 外2名

明細書

1. 発明の名称

アイオノマー樹脂およびその製法

2. 特許請求の範囲

1. ナトリウム中和アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸基をマグネシウムイオンにより2~4.5%中和したアイオノマー樹脂。

2. マグネシウムイオンが水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムまたはそれらの混合物から得られる第1項記載のアイオノマー樹脂。

3. ナトリウム中和アイオノマー樹脂と該アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸基を2~4.5%中和するのに十分な量のマグネシウム含有化合物とを100~260℃の温度で混合することを特徴とするナトリウムおよびマグネシウム中和アイオノマー樹脂の製造方法。

4. マグネシウム含有化合物が水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムまたはそれらの混合物である第3項記載の製法。

5. ナトリウム中和アイオノマー樹脂の一部とマグネシウム含有化合物とを混合してマスター batch を形成した後、残りのナトリウム中和アイオノマー樹脂と混合する第3項記載の製法。

6. マグネシウム含有化合物とともに揮発性有機酸のマグネシウム塩を0.01~0.5重量%含有する第3項記載の製法。

7. 挥発性有機酸のマグネシウム塩がステアリン酸マグネシウムまたはギ酸マグネシウムである第3項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアイオノマー樹脂、より詳しくは、ナトリウム中和アイオノマー樹脂の未中和カルボン基をマグネシウムイオンによりさらに中和したアイオノマー樹脂およびその製法に関する。

アイオノマー樹脂はイオン架橋結合をもったポリマー群を意味し、強韧性および弾性が優れないので種々のゴム製品のカバー材料、包装材料、スキー靴底、自動車用バンパー等に用いられている。アイオノマー樹脂は工業的には、溶液法によ

り（特公昭59-6810号公報、特公昭49-31556号公報）製造されている。また抽出押出機での製法としては、特公昭42-15769号公報、特公昭58-38441号公報に記載の方法が知られている。これらの製法での原料は、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステルの共重合体を用い、ナトリウム亜鉛等の金属イオンで中和している。

しかしながら、このアイオノマー樹脂のナトリウム中和タイプのものは、亜鉛もしくはマグネシウム中和タイプのものに比べ反発弾性は優れているもの、低温耐久性が悪く、-5℃以下の温度で割れ等の現象が生ずる恐れがある。この欠点を補うため従来ナトリウム中和アイオノマー樹脂に亜鉛中和アイオノマー樹脂をブレンドして使用することが行なわれていた。また市販はされていないが、特公昭58-38441号公報記載の亜鉛マグネシウムの両イオンを含むアイオノマー樹脂では、低温耐久性は優れているが、反発弾性に劣る。

混合することを特徴とするナトリウムおよびマグネシウム中和アイオノマー樹脂の製造方法を提供する。

本発明に用いる好適なアイオノマー樹脂はモノオレフィンと炭素数3~8の不飽和モノまたはジカルボン酸およびこれらのエステルからなる群から選択される少なくとも1種との集合体（不飽和またはモノまたはジカルボン酸および／またはこれらのエステル4~30重量%含有）をナトリウムにより中和した熱可塑性樹脂を言う。

このようなアイオノマー樹脂の例としては、三井ポリケミカル社から市販されている各種のハイミラン、例えば1601、1605、1707が挙げられる。

本発明のアイオノマー樹脂は、ナトリウム中和アイオノマー樹脂とマグネシウム含有化合物とを100~260℃の温度で混合することにより得られる。

中和方法は従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、ロールによる混練またはパン

本発明者らは上記ブレンド法を用いないで、ナトリウム中和タイプのアイオノマー樹脂をさらにマグネシウムイオンで中和することにより、反発弾性を損ねず、極めて優れた低温耐久性が得られることを見出した。さらに、ナトリウムタイプのアイオノマー樹脂を中和するマグネシウム含有化合物を種々検討した結果、マグネシウム含有化合物の種類および組み合せにより大きな差があることを見出し、適切なマグネシウム含有化合物を選択することにより、押出機で容易に低温耐久性の極めて優れたアイオノマー樹脂を製造する方法を見出した。

即ち、本発明はナトリウム中和アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸基をマグネシウムイオンにより2~45%中和したアイオノマー樹脂を提供する。

また本発明によれば、ナトリウム中和アイオノマー樹脂と該アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸基を2~45%中和するのに十分な量のマグネシウム含有化合物とを100~260℃の温度で

バリーミキシングあるいは押出機による混合等が挙げられる。本発明によるフリーのカルボン酸のマグネシウムイオンの中和反応は、反応生成物の赤外吸収スペクトル（フィルム法）の中で、原料アイオノマーの-COOHに基く1700cm<sup>-1</sup>の吸収が小さくなり、-COOM（M=Na、Mg）の1560cm<sup>-1</sup>の吸収が大きくなる。また-COOMg特有的吸収ピークが1600cm<sup>-1</sup>に新しく現わされることにより確認できる。また中和反応が完全に終了した場合、樹脂は未反応時の白濁状態から透明に変化し、メルトインデックス値も小さくなる。そして、X線マイクロアナライザーによりマグネシウムイオンが均一に分散していることが確認できる。

本方法に用いるマグネシウム含有化合物の例としては、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等の種々のマグネシウム含有化合物が挙げられる。しかしながら、押出機で簡単につくれる様にするためには、短時間で急速に反応するマグネシウム含有化

合物が望まれる。

種々のマグネシウム化合物を検討した結果、マグネシウム化合物の中和反応速度に顕著な差のあることを見出した。化合物単独の反応性は酢酸マグネシウム>水酸化マグネシウム>酸化マグネシウムであった。この事実を下に、反応性の高いマグネシウム化合物を組合せて用いることにより、押出機で簡単に本発明のアイオノマー樹脂改質品のペレットを製造できる。その際、マグネシウム化合物の添加量は、ベースのアイオノマー樹脂100部に対し、わずか0.2部程度でよい。マグネシウム含有化合物は、ナトリウム中和アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸基を2~45%中和するのに十分な量を添加すればよい。例えば、ナトリウム中和アイオノマー樹脂100部に対して0.1~2.5重量部混合するのが望ましい。

本発明方法においてマグネシウム含有化合物とともに揮発性有機酸のマグネシウム塩を混合するのが好ましい。これらの塩は薬品の溶解性を増し、または触媒としての作用を果す。好ましい揮発性

例えば、ゴルフボール用コアを被覆するカバーとして用いる場合には、前記樹脂を予め半球角状に成形した2枚のカバーでコアを包み、加熱加圧成形する。また、カバー用組成物を射出成形してコアを包み込むことも可能である。

本発明アイオノマー樹脂でカバーしたゴルフボールは、極めて低温耐久性が優れ、-30℃の温度でも割れが生じない。また耐久性も優れ耐カット性が高い。

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

アイオノマー樹脂をロールに巻付けた。ロール温度は約100℃であった。表-1で示す量の酸化マグネシウムと少量の酢酸マグネシウムを添加し、前記ロールで十分混練した。

上記アイオノマー樹脂よりゴルフボールを作成した。

前記樹脂から樹脂のシートを作成し、150℃で10~15分保存した後、コンプレッションモールディング法でハーフシェルを作成した。ツー

有機酸の塩の例としては、ギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、またはプロピオン酸マグネシウム等が呈示される。これらの塩の添加量は、ナトリウム中和アイオノマー樹脂100重量部に対し0.01~0.5重量部含有するのが好ましい。

本発明方法には上記化合物の他に種々添加剤、例えば、顔料、滑剤および分散剤（例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等）、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

マグネシウム含有化合物およびその揮発性有機酸塩を、ナトリウム中和アイオノマー樹脂の一部と混合してマスターバッチを形成して用いてもよい。マスターバッチを形成することは、押出機、ロールまたはバンパリーミキサー等の混合が容易になるので好ましい。

上述のようにして得られたアイオノマー樹脂は種々のスポーツ用品の材料として極めて好適である。

ビースポールの内核コアまたは糸巻コアに前記ハーフシェルを被せて、スモールサイズのゴルフボール金型内で約150℃で2.5分間加圧成形した。カバーの厚みは2.5mmであった。

比較のため、マグネシウム中和を行なわないアイオノマー樹脂を用いて前記と同様にゴルフボールを作成した。

両者の混合比とそのボールの物性を表-1に示す。

また、ハイミラン1605のマグネシウムイオンで中和していないものと中和したものの赤外吸収スペクトルを第1図に示す。図中、実線はマグネシウム中和のハイミラン1605を示し、点線はマグネシウム中和していないハイミラン1605を示す。

表 - 1

			実施例 I			比較例				
カ	ベースのア イオノマー	銘柄	1601	1605	1605/1707 =60/40	1601	1605	1605/1707 =60/40	1605/1706 =50/50	1557/1706 =50/50
		含有金属性イオン	Na	Na	Na/Na	Na	Na	Na/Na	Na/Zn	Zn/Zn
パ	添加Mg <sup>2+</sup> イ オン(樹脂 100に対し)	カルボン酸中和率(%)	37	29	41	37	29	41	44	58
		酸化マグネシウム	0.18	0.53	0.47	-	-	-	-	-
	Mg <sup>2+</sup> イオンによるカルボン酸 の中和率(%)	酢酸マグネシウム	0.04	-	0.11	-	-	-	-	-
		Mg <sup>2+</sup> イオンによるカルボン酸 の中和率(%)	15	15	15	-	-	-	-	-
ホ ル 物 性	メルトインデックス M.I		0.94	1.24	1.14	1.2	2.8	2.19	1.86	2.90
	コンプレッション		44.5	40.8	40.9	45.1	41.4	40.9	42.1	44.2
	反発係数		0.7356	0.7562	0.7563	0.7333	0.7512	0.7524	0.7500	0.7271
	低温耐久性		-30°Cで 割れず	-30°Cで 割れず	-30°Cで 割れず	-5°Cで 割れた	-20°Cで 割れた	-20°Cで 割れた	-30°Cで 割れず	-30°Cで 割れず
耐カット性		良	良	良	若干劣る	良もしくは 若干劣る	良	良	良	良

## [試験方法]

反発係数：ヘッドスピード 45 m/sec.

低温耐久性：所定の温度に一昼夜保存後、  
45 m/sec の速度で衝突板に 5 回打撃した  
後、再度所定の温度まで冷却し、さらに 5  
回打撃し、これを 5 回繰返し行なった。

実施例 II

ハイミラン 1605 (三井ポリケミカル社製：  
エチレン-メタクリル酸コポリマーの金属性イオン  
中和樹脂) を用いて実施例 I と同様に、マグネシ  
ウム中和を行なったものとカルシウム中和を行な  
ったものの樹脂の物性を比較した。結果を表 - 2  
に示す。

表-2

		実施例 II				比較例	
		1	2	3	4	1 (1605単品)	2
樹脂 100部に対するマグネシウムイオンの添加量(wt%)	酸化マグネシウム	0.52	1.07	2.23	-	-	-
	酢酸マグネシウム	-	-	-	11.2	-	-
	水酸化カルシウム	-	-	-	-	-	5.8
	フリーのカルボン酸の中和%	15	30	45	30	0	30
樹脂物性	M.I値 メルトイントテクス	1.24	0.74	0.22	0.81	2.70	0.28
	硬度 (J C-D)	70.5	73	72.5	73	67	70
	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	3180	3720	3720	3740	2540	3620
	降伏強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	204	213	217	228	179	212
	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	320	325	300	358	370	372
	破断時の伸び (%)	370	360	275	320	445	308
	引裂強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	170	179	176	169	162	156

マグネシウムイオンで中和したものは、ゴルフボールの反発係数に寄与する硬度および曲げ弾性率、耐カット性に寄与する引張強度等の大幅な上昇が認められる。カルシウムイオンで中和したものは引張強度が劣る。

成形性の観点から見れば、M.I値は0.5以上が望ましいので、カルボン酸を中和するのに必要なマグネシウムイオンの添加量は0.1~1.5重量%が示される。

#### [試験方法]

曲げ弾性率 : ASTM P-790-61

引張試験 : クロスヘッドスピード 500mm/分

#### 実施例 III

ハイミラン1605と1707を重比で60:40にブレンドしたものを用いた。この樹脂に所定量の水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムおよびそれらの混合物をブレンドし、スクリュータイプのペント式押出機に投入した。226°Cの樹脂温度で押し出し、ペレット化した。このペレットを用い、射出成形機にてラ

ーツサイズのツーピースボールを成形した (50 mmφ、L/D : 28、真空度 : 680 mmHg)。押出時の押出試験の結果、および得られたボールの物性を表-3に示す。

比較のため、マグネシウムイオンの中和を行なわないハイミラン1605と1707の60:40混合物で同様にラージサイズのツーピースゴルフボールを成形し、同様の試験を行なった (試験ボール数は12個)。

表-3

		実施例目						比較例 1605/1707 =60/40		
		1	2	3	4	5	6			
カバー	倒脂 100部に対するマグネシウムイオンの添加率(%)	融化マグネシウム	0.18	0.36	0.17	0.34	-	-		
		酢酸マグネシウム	-	-	0.02	0.04	-	-		
		水融化マグネシウム	-	-	-	-	0.26	0.51		
		フリーのカルボン酸の中和率(%)	5	10	5	10	5	10		
押出し試験結果		樹脂温度(℃)	226	234	234	233	229	237	212	
		ストランド	白い粒あり	白い粒あり	発泡層あり	透明	白い粒少しあり	白い粒少しあり	透明	
		ペレット	白い粒あり	白い粒あり	白い粒状のものあり	透明	白い粒少しあり	白い粒少しあり	透明	
		XMA赤外スペクトル分析結果	未反応の酸化Mgの塊あり	未反応の酸化Mgの塊あり	完全に反応していた	完全に反応していた	未反応の水酸化Mgが僅かにあり	未反応の水酸化Mgが僅かにあり	-	
		マグネシウムイオンの反応速度順序	5	5	2	1	3	3	-	
ポール	低温耐久性	-20℃	1個割れた	割れず	割れず	割れず	割れず	10個割れた		
		-30℃	2個割れた	割れず	割れず	割れず	割れず	全て割れた		
物性	反屈係数	0.7784	0.7796	0.7772	0.7776	0.7783	0.7784	0.7782		

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、ハイミラン1605のマグネシウムイオンで中和していないものと中和したものとの赤外吸収スペクトルを示す。図中、実線はマグネシウム中和のハイミラン1605を示し、点線はマグネシウム中和していないハイミラン1605を示す。

第1図

特許出願人 住友ゴム工業株式会社  
代理人 弁理士 青山保ほか2名

